

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07240201 A**

(43) Date of publication of application: **12.09.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/66

H01M 10/40

(21) Application number: **06052988**

(22) Date of filing: **25.02.94**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CABLE IND LTD**

(72) Inventor: **KUBOTA SHUJI
TAKADA YOSHINORI**

(54) **NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress dendrite growth and improve the work voltage, discharge capacity, and cycle life of a lithium secondary battery by using a silicides of nonferrous metal composed of transition elements as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: A layer containing silicides of nonferrous metal expressed by a formula $RESi_{1.6-2}$ and containing rare earth elements RE such as Sc, Y, La, etc., or nonferrous metal silicides such as $CoSi_{2-3}Mn_2Si$, Mo_3Si , $NiSi$, WSi_2 , is formed on the surface of a negative electrode for an Li secondary battery. A polymer electrolytic material or a nonaqueous electrolytic liquid in which Li ion can be moved is used for an electrolyte and carbon or a metal is used for a positive electrode of the battery. Consequently, dendrite hardly grows in the negative electrode, Li diffusion speed in the battery is high, energy density and motive force are heightened, the cycle life is prolonged, and safety and reliability are improved.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240201

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	4/66	A		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-52988	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22) 出願日	平成6年(1994)2月25日	(72) 発明者	久保田 修司 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電 線工業株式会社内
		(72) 発明者	高田 善典 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電 線工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 負極及びLi二次電池

(57) 【要約】

【目的】 デンドライトが成長しにくく、エネルギー密度や起電力に優れる負極を得て、作動電圧の高さ、放電容量の大きさ、サイクル寿命の長さに優れ、安全性ないし信頼性に優れる種々の形態のLi二次電池を得ること。

【構成】 遷移元素からなる非鉄金属の珪化物よりなる層(1)を少なくとも表面に有するLi二次電池用の負極、及びかかる負極を有するLi二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移元素からなる非鉄金属の珪化物よりなる層を少なくとも表面に有することを特徴とする Li 二次電池用の負極。

【請求項 2】 非鉄金属の珪化物の粉末成形物、又は非鉄金属の珪化物からなる層を導電性支持基材の表面に有する請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】 非鉄金属の珪化物が Sc、Y、La の如き希土類元素：RE を成分とする一般式： $RESi_{1.6\sim 2}$ で表されるもの、 $CoSi_{2\sim 3}$ 、 Mn_2Si 、 Mo_3Si 、 $NiSi$ 又は / 及び WSi_2 である請求項 1 又は 2 に記載の負極。

【請求項 4】 請求項 1～3 に記載の負極を有することを特徴とする Li 二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、デンドライトが成長しにくくて作動電圧、放電容量、サイクル寿命に優れる Li 二次電池及びその負極に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、負極に金属リチウムを用いてなる非水電解液型の Li 二次電池が知られていた。かかる電池は、エネルギー密度や起電力の点、即ち作動電圧や放電容量に優れる利点を有するものの、充電時に負極表面に金属リチウムが樹枝状に析出したデンドライトが成長しやすく、そのデンドライトで正負極間が短絡したり、負極よりデンドライトが脱落して不活性化し負極の効率低下や劣化を招き、電池のサイクル寿命を低下させて実用性に乏しい問題点があった。

【0003】前記に鑑みて、Al、Bi、Pb、Sn、In 等と Li とのリチウム合金を負極に用いる方式も提案されている。しかしながら、合金中での Li の拡散速度が遅くデンドライト成長の抑制効果が不十分な問題点があった。

【0004】一方、炭素質中に Li をインターカレーションによりイオン状態で吸蔵保持させてなり、デンドライトの成長を十分に抑制しうる負極を用いる方式も提案されている。しかしながらこの場合には、リチウムやその合金からなる負極に比べて電位が貴なために電池の起電力が低くなり、実質的な放電容量も低下する問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、デンドライトが成長しにくく、エネルギー密度や起電力に優れる負極を得て、作動電圧、放電容量、サイクル寿命に優れる Li 二次電池を得ることを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物よりなる層を少なくとも表面に有することを特徴とする Li 二次電池用の負極、及びかかる

負極を有することを特徴とする Li 二次電池を提供するものである。

【0007】

【実施態様の例示】負極は、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物の粉末成形物、あるいはスラリー塗布方式、（減圧）プラズマ溶射方式、パルスプラズマ蒸着方式等により導電性支持基材の表面に当該珪化物の層を付設したものなどとして形成される。また導電性支持基材としては、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銀等の金属からなるシートやネット、カーボンファイバやその織布の如き複合物等からなる炭素質基材などが用いられる。Li 二次電池は、電解質含有の多孔質絶縁膜を介して正極と負極を配置したものなどとして形成される。

【0008】

【作用】遷移元素からなる非鉄金属の珪化物を負極の活物質とすることにより、デンドライトが成長しにくく、リチウムの拡散速度に優れてエネルギー密度や起電力に優れる負極を得ることができ、この負極を用いて作動電圧、放電容量、サイクル寿命に優れる Li 二次電池を形成することができる。また負極は、圧延処理等を介して数～数百 μm 程度の厚さとすることもできる。

【0009】

【実施例】本発明の負極は、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物よりなる層を少なくとも表面に有するものであり、Li 二次電池の形成に用いるものである。従って本発明の負極は、例えば当該珪化物の粉末成形物や、導電性支持基材の表面に当該珪化物の層を付設したものなどの適宜な形態物として形成することができる。その例を図 1、図 2 に示した。

【0010】図 1 に例示の負極 1 は、非鉄金属の珪化物からなる粉末を粉末成形したものからなる。図 2 に例示の負極 2 は、導電性支持基材 22 の表面に非鉄金属の珪化物からなる層 21 を付設したものからなる。なお非鉄金属の珪化物からなる層は導電性支持基材の両面に設けられていてもよいし、片面又は両面に部分的に設けられていてもよい。

【0011】本発明において遷移元素からなる非鉄金属の珪化物としては例えば、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu からなる希土類元素（RE）の 1 種又は 2 種以上を成分とする一般式： $RESi_{1.6\sim 2}$ で表される希土類系ものや、 $CoSi_{2\sim 3}$ 、 Mn_2Si 、 Mo_3Si 、 $NiSi$ 、 WSi_2 など、さらにその他の Ti、V、Cr、Cu、Zn、Zr、Nb、Ag、Cd、Hf、Ta 等の珪化物などが用いられる。

【0012】本発明において負極は任意な形態とすることができ、その形成は例えば、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物の粉末を必要に応じポリフッ化ビニリデンやエチレン・プロピレン・ジエン共重合体の如き適宜な結着剤を用いて粉末成形する方法、又は結着剤と分散媒等

を用いて調製したスラリーを注形する方法や導電性支持基材に塗布する方法、あるいはプラズマ溶射ないし減圧プラズマ溶射方式やパルスプラズマ蒸着方式等のコーティング方式で導電性支持基材の表面に当該珪化物の被覆層を設ける方法などの適宜な方法で行うことができる。

【0013】前記において当該珪化物の粉末としては、形成目的の負極形態等に応じて適宜な粒径のものをを用いてよい。負極特性等の点より好ましく用いる粉末は、平均粒径に基づき1~100 μ m以下、就中5~80 μ m、特に10~50 μ mのものである。なお結着剤の使用量は強度等に応じて適宜に決定してよく、一般には形成負極の機械的強度や電極特性等の点より当該珪化物の粉末の0.1~30重量%、就中1~20重量%、特に2~15重量%が好ましい。

【0014】導電性支持基材についても、形成目的の負極形態等に応じて適宜なものをを用いてよい。その例としては、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銀等の金属からなるシートやネット、カーボンファイバやその織布の如き複合物等からなる炭素質基材などがあげられる。シート状の負極形成を目的とする場合、その導電性支持基材としては一般に、1~500 μ m、就中5~300 μ m、特に10~100 μ mの厚さのものが用いられる。その場合、導電性支持基材上に設ける当該珪化物層の厚さは任意で、電極の使用目的等に応じて適宜に決定してよく、一般には5~800 μ m、就中10~500 μ m、特に20~300 μ mとされる。

【0015】本発明の負極は、Li二次電池を形成するためのものであるが、そのLi二次電池の形成については、かかる負極を用いる点を除いて特に限定はなく、電解質と正極を用いて従来に準じて行うことができる。従ってLi二次電池の形態なども使用目的等に応じて適宜に決定することができ、例えばコイン型やボタン型、あるいは捲回体型などのように、電解質含有の多孔質絶縁膜を介して正極と負極を配置した形態等の適宜な形態とすることができる。

【0016】ちなみに、図3にコイン型のものを例示した。3は負極缶、4、8は集電用のニッケル板、5は負極、6は電解質層（多孔質絶縁膜からなるセパレータ）、7は正極、9は正極缶、10は絶縁封止材である。なお前記した捲回体型のものは、テープ状ないしシート状の正・負極を多孔質絶縁膜からなるセパレータを介し捲回して正・負極部を形成する缶体に收容したものである。前記したシート状等の正・負極の厚さは任意であるが、本発明の負極は加工性に優れて圧延処理により数~数百 μ m程度の厚さのものとすることもできる。

【0017】電解質としては、Liイオンの移動を可能とした適宜なものをを用いることができる。その例としては、塩類電解性ポリマーにリチウム塩を混合してなるものの如きポリマー電解質、無機Li固体電解質、ないしそれを樹脂中に分散させてなるものの如き固体電解質、

エステルやエーテル等の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる非水電解液系のものなどがあげられる。

【0018】前記の塩類電解性ポリマーの代表例としては、ポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、それらの誘導体や混合物、複合体などがあげられる。なお固体電解質の場合には、それが正・負極間のセパレータを兼ねうる利点を有している。

【0019】また前記有機溶媒の代表例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、それらの混合物などがあげられる。

【0020】リチウム塩の代表例としては、LiI、LiCF₃SO₃、Li(CF₂SO₂)₂、LiBF₄、LiClO₄、LiAlCl₄、LiPF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiAsF₆などがあげられる。電解液におけるリチウム塩濃度は0.1~3モル/リットルが一般的であるが、これに限定されない。なお前記した非水電解液等の形成に際しては、寿命や放電容量、起電力等の電池特性の向上などを目的として、必要に応じて2-メチルフラン、チオフェン、ピロール、クラウンエーテル等の有機添加物を添加することもできる。

【0021】正極については、カーボンや金属系のもの、共役系ポリマー等の有機導電性物質系のものなどの適宜なものをを用いることができる。前記金属系正極の例としては、Liを含有する、Ti、Mo、Cu、Nb、V、Mn、Cr、Ni、Co、P等の金属の複合酸化物、硫化物、セレン化物などがあげられ、その代表的具体例としては、MnO₂、LiCoO₂、Li_wCo_{1-x-y}M_xPyO_{2+z}（ただし、Mは1種又は2種以上の遷移金属、wは0<w \leq 2、xは0 \leq x<1、yは0<y<1、zは-1 \leq z \leq 4である。）、あるいはLiないしLi・Coのリン酸塩及び/又はCoないしLi・Coの酸化物を成分として1モルのLiあたり0.1モル以上のCoと0.2モル以上のPを含有するものなどを活物質とするものがあげられる。

【0022】なおシート状等の正極の形成は、例えば活物質を必要に応じてアセチレンブラックやケッチェンブラック等の導電材料及びポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン等の結着剤と共にキャスト方式や圧縮成形方式、ロール成形方式、ドクターブレード方式などの、上記した負極形成方式に準じた適宜な方式で成形する方法などにより行うことができる。従って正極は、導電性支持基材に正極材を半田付けやろう付け、超音波溶接、スポット溶接、バインダ樹脂による塗布付着等の

適宜な方式で接着してなる補強形態物とすることもできる。

【0023】一方、上記した正・負極間に介在させる多孔質絶縁膜（セパレータ）としては、例えばポリプロピレン等からなる多孔性ポリマーフィルムやガラスフィルター、不織布などの適宜な多孔性素材を用いることができる。電解質含有の多孔質絶縁膜の形成は、多孔質絶縁膜に電解質ないし電解液を含浸させたり、充填する方式、あるいは電池缶内に電解液等を充填する方式などの適宜な方式で行うことができる。

【0024】Li二次電池に対する充電は、一定電流を連続して通電する方式のほか、適宜なパルス電源を用いてパルス電流を供給する方式などによっても行うことができる。パルス電流による充電方式では、通電・停止が繰り返されるため電解質の濃度変化が抑制されてデンドライトがより成長しにくい利点がある。

【0025】実施例 1

平均粒径 $30\mu\text{m}$ の CoSi_2 50 部（重量部、以下同じ）、ポリフッ化ビニリデン 2 部、及び N-メチルピロリドン 48 部を混合してなるペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 42mm の銅箔上にドクターブレード方式にて片面厚 $100\mu\text{m}$ で両面に塗布し、 200°C で 1 時間仮乾燥後それを圧延し 330mm 長にカットして真空中、 200°C で 1 時間本乾燥して負極シートを得た。

【0026】一方、 LiCoO_2 46 部、アセチレンブラック 4 部、ポリフッ化ビニリデン 1 部及び N-メチルピロリドン 49 部を混合してなるペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 40mm のアルミニウム箔上にドクターブレード方式にて片面厚 $100\mu\text{m}$ で両面に塗布し、 200°C で 1 時間仮乾燥後それを圧延し 300mm 長にカットして真空中、 120°C で 3 時間本乾燥して正極シートを得た。

【0027】次に、前記の負極シートと正極シートをアルゴン雰囲気下、ステンレス又はニッケルメッキ鉄からなる正・負極缶内に、空孔率 $40\sim 45\%$ 、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン不織布からなるセパレータを介して

配置し、それに電解液を充填して単三型 Li 二次電池を形成した。なお前記の電解液は、含水率が 20ppm 以下のプロピレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの混合液（体積比：1/1）に LiClO_4 を 1 モル/リットル濃度で添加した溶液からなる。

【0028】実施例 2

CoSi_2 に代えて、 Mn_2Si 粉末を用いたほかは実施例 1 に準じて負極シートを得、それを用いて単三型 Li 二次電池を得た。

【0029】実施例 3

CoSi_2 に代えて、 YSi_2 粉末を用いたほかは実施例 1 に準じて負極シートを得、それを用いて単三型 Li 二次電池を得た。

【0030】実施例 4

厚さ $100\mu\text{m}$ のカーボンファイバ織布の上に CoSi_2 を減圧プラズマ溶射し厚さ $50\mu\text{m}$ の蒸着層を形成してなる負極シートを得、それを用いて実施例 1 に準じて単三型 Li 二次電池を得た。

【0031】比較例 1

CoSi_2 に代えて、厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅 42mm 、長さ 330mm の純リチウムからなる負極シートを用いたほかは実施例 1 に準じて単三型 Li 二次電池を得た。

【0032】比較例 2

CoSi_2 に代えて、アルゴン雰囲気下 3000°C で 1 時間熱処理した天然黒鉛粉末を用いたほかは実施例 1 に準じて負極シートを得、それを用いて単三型 Li 二次電池を得た。

【0033】評価試験

実施例又は比較例で得た単三型 Li 二次電池について電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で、上限（充電）電圧 4.2V 、下限（放電） 2.7V の条件で充放電を繰り返し、1 サイクル目、50 サイクル目、100 サイクル目での放電容量と平均放電電圧を調べた。

【0034】前記の結果を表 1 に示した。

【表 1】

サイクル数	放電容量 (mA h)			平均放電電圧 (V)		
	1	50	100	1	50	100
実施例 1	430	430	425	3.85	3.85	3.83
実施例 2	420	418	416	3.87	3.86	3.86
実施例 3	425	422	420	3.83	3.83	3.83
実施例 4	440	435	435	3.85	3.85	3.83
比較例 1	450	120	0	3.95	3.58	—
比較例 2	400	395	390	3.65	3.64	3.62

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、デンドライトが成長しにくくてエネルギー密度や起電力に優れる負極を得ることができ、作動電圧の高さ、放電容量の大きさ、サイクル寿命の長さに優れ、安全性ないし信頼性に優れる種々の形態のLi二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】負極例の断面図。

【図2】他の負極例の断面図。

【図3】電池例の説明図。

【符号の説明】

- 1, 2, 5 : 負極
 21 : 非鉄金属の珪化物層
 22 : 導電性支持基材
 3 : 負極缶
 6 : 電解質層 (多孔質絶縁膜からなるセパレータ)
 7 : 正極

【図1】



【図2】



【図3】

